

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 773 398

②① N° d'enregistrement national :

97 16240

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : G 01 N 30/74, G 01 N 30/96

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22.12.97.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 09.07.99 Bulletin 99/27.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SEDERE SA Societe anonyme — FR  
et UNIVERSITE D'ORLEANS — FR.

⑦② Inventeur(s) : DREUX MICHEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HERRBURGER.

⑤④ PROCÉDE DE SEPARATION ET D'ANALYSE DIRECTE ET SIMULTANEE DE CATIONS ET D'ANIONS  
FAIBLEMENT VOLATILS CONTENUS DANS UN ECHANTILLON.

⑤⑦ Procédé de séparation et d'analyse directe de cations  
et/ ou d'anions faiblement volatils contenus dans un échan-  
tillon, caractérisé en ce qu'

- on injecte l'échantillon dans un appareil de chromato-  
graphie en phase liquide coopérant avec au moins une pha-  
se stationnaire susceptible de retenir les cations et les  
anions contenus dans l'échantillon par compétition d'inte-  
ractions avec la ou les phases stationnaires,

- on élue les cations et les anions en faisant passer sur  
la ou les phases stationnaires au moins une phase mobile  
évaporable, et

- on analyse directement les cations et les anions pré-  
sents dans cette ou ces phase (s) mobile (s) à l'aide d'un dé-  
tecteur évaporatif à diffusion de lumière.

FR 2 773 398 - A1



BEST AVAILABLE COPY

La présente invention concerne un procédé de séparation et d'analyse directe et simultanée de cations et d'anions faiblement volatils contenus dans un échantillon.

De nombreux laboratoires de contrôle, parmi lesquels on peut citer à titre d'exemple non limitatif les laboratoires chargés de l'analyse des eaux de distribution, souhaitent disposer de procédés simples et rapides permettant une analyse directe d'échantillons, sans nécessiter de préparation avant l'analyse ou de modification pendant celle-ci.

Or, les spécialistes n'ont pas, jusqu'à présent, conçu de procédés de nature à satisfaire à ces différents impératifs, ce tout en donnant des résultats suffisamment précis et complets.

La présente invention a pour objet de combler cette lacune en proposant un procédé du type susmentionné, caractérisé en ce qu' :

- on injecte l'échantillon dans un appareil de chromatographie en phase liquide coopérant avec au moins une phase stationnaire susceptible de retenir les cations et les anions contenus dans l'échantillon par compétition d'interactions avec la ou les phases stationnaires,
- on élue les cations et les anions en faisant passer sur la ou les phases stationnaires au moins une phase mobile évaporable, et
- on analyse directement les cations et les anions présents dans cette ou ces phase(s) mobile(s) à l'aide d'un détecteur évaporatif à diffusion de lumière (DEDL).

La caractéristique essentielle de l'invention est donc liée à la mise en oeuvre d'un appareil d'analyse particulier, c'est-à-dire un détecteur évaporatif à diffusion de lumière tel qu'à titre d'exemple l'appareil commercialisé par la Société SEDERE sous l'appellation SEDEX®.

Cet appareil, qui est adapté à l'analyse d'effluents provenant de colonnes de chromatographie, a pour avantage d'être universel, c'est-à-dire de permettre l'analyse de tous les cations et anions minéraux ou organiques, à l'exception des composés volatils tels que les carbonates et les ammoniums, ce sans préparation de l'échantillon

ni traitement chimique particulier, contrairement à certains systèmes classiques.

Le principe de fonctionnement d'un tel appareil est le suivant : les composés à analyser sont transportés par une phase mobile liquide plus volatile qu'eux qui est, ensuite, évaporée à température relativement faible (pouvant être de l'ordre de 40°C) de sorte que seules demeurent des microparticules résiduelles pouvant être détectées par diffusion de lumière.

Par suite, on peut ainsi analyser directement des effluents provenant de colonnes de chromatographie, à la seule condition de choisir un éluant suffisamment volatil pour être directement utilisé en tant que phase mobile au niveau du détecteur évaporatif à diffusion de lumière.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, on fait passer l'échantillon à analyser sur deux colonnes couplées l'une à l'autre, en particulier montées en série le cas échéant commutables automatiquement de manière à pouvoir les isoler l'une de l'autre, l'une de ces colonnes retenant les cations tandis que l'autre retient les anions ou sur une colonne remplie de deux phases stationnaires différentes éventuellement mélangées dont l'une retient les cations et l'autre les anions.

On a pu vérifier qu'un tel procédé permet d'analyser simultanément des mélanges de cations et d'anions avec une bonne précision (quelques ppm en direct) ; il est à noter que, lors de l'analyse des cations et des anions, les ions de même charge que l'une des deux phases stationnaires sont élués sans rétention et ne risquent donc pas d'être élués quasi simultanément aux cations ou aux anions peu retenus, ce qui améliore la selectivité du procédé.

Conformément à l'invention, la phase stationnaire qui retient les cations est, en règle générale, un échangeur de cations.

On peut avantageusement utiliser, à cet effet, un échangeur de cations fort SCX (Strong Cation Exchanger, c'est-à-dire une résine dont les groupes actifs sont des groupes  $\text{SO}_3^-$ , telle qu'à titre d'exemple la résine SCX com-

mercialisée par la Société WHATMAN sous la dénomination PARTISIL®. On peut, toutefois, également envisager de mettre en oeuvre un échangeur de cations faible WCX (Weak Cation Exchanger), dans lequel les groupes  $\text{SO}_3^-$  sont remplacés par des groupes  $\text{COO}^-$ . De même, la silice peut être remplacée par un support polymérique ou recouverte de polymère.

Dans ces résines, les groupes  $\text{SO}_3^-$  ou  $\text{COO}^-$  attirent les ions chargés positivement, c'est-à-dire bloquent les cations.

La phase stationnaire qui retient les anions, peut, quant à elle, être constituée par un échangeur d'anions fort ou le cas échéant faible (SAX ou WAX) tel qu'à titre d'exemple la résine SAX commercialisée sous l'appellation SHIMADZU IC A<sub>1</sub>®.

On a, également pu mettre en oeuvre à cet effet une phase stationnaire particulière en carbone graphitisé poreux (CGP) telle que celle commercialisée par la société HYPERSIL sous la dénomination HYPERCARB®.

Il a été établi que cette phase stationnaire, dont la structure et le mode d'action ne sont actuellement pas connus avec précision, présente au moins autant d'interactions hydrophobes que les silices apolaires classiques (C18) et parallèlement des interactions électroniques probablement consécutives aux électrons  $\pi$  de la structure graphitique ; par suite, elle peut être utilisée dans les mêmes domaines que les silices apolaires et également pour la rétention de solutés polaires et même ioniques.

On a ainsi vérifié, conformément à l'invention, que les anions inorganiques peuvent être bloqués sur cette phase stationnaire par simple percolation d'eau puis être ensuite débloqués en mettant en oeuvre un éluant volatil n'ayant qu'une force ionique relativement faible, susceptible d'être directement utilisé en tant que phase mobile dans le cadre de l'analyse ultérieure par diffusion de lumière.

Compte tenu de ce qui précède, le procédé conforme à l'invention permet donc de bloquer, sur deux colonnes de chromatographie, les anions et/ou les cations contenus

dans un échantillon et de les éluer sélectivement, en vue de leur détection avec le DEDL.

La caractéristique essentielle du procédé conforme à l'invention est toutefois liée au fait qu'il permet d'effectuer une analyse directe et simultanée des anions et des cations en faisant passer sur la ou les deux phases stationnaires une phase mobile éluant les cations ou les anions, puis immédiatement une phase mobile éluant les anions ou les cations.

La mise en oeuvre de ce procédé implique donc le choix de phases mobiles éluantes pour les anions et pour les cations identiques ou compatibles, et parallèlement suffisamment volatiles pour pouvoir être directement utilisées en tant que phases mobiles lors de l'analyse utilisant le DEDL.

Il est à noter que ces phases mobiles éluantes doivent, en outre, contenir des ions (anions et cations) susceptibles d'interagir en compétition avec les anions et les cations à analyser vis-à-vis des sites actifs des phases stationnaires.

Conformément à l'invention, on a pu mettre en oeuvre des phases mobiles éluant les cations et des phases mobiles éluant les anions constituées par des solutions de compositions différentes mais compatibles avec le DEDL, c'est-à-dire volatiles telles que des mélanges de type HCOOH,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ , pyridine.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, la phase mobile éluant les cations et la phase mobile éluant les anions sont cependant constituées par des solutions de même composition mais ayant des concentrations différentes en ions.

On a, avantageusement, pu mettre en oeuvre à cet effet des solutions aqueuses d'acide formique et d'ammoniaque.

Selon une autre caractéristique de l'invention, après injection des cations et des anions à analyser dans l'appareil de chromatographie, on fait passer, sur les deux phases stationnaires, une solution aqueuse d'acide formique et d'ammoniaque de faible concentration, de sorte que les ca-

tions restent bloqués tandis que les anions sont élués, puis une solution aqueuse d'acide formique et d'ammoniaque de concentration plus élevée de façon à éluier les cations.

5 A titre d'exemple, la solution de faible concentration peut contenir entre 20 et 40 mM/l d'acide formique et entre 10 et 30 mM/l d'ammoniaque, et la solution de concentration plus élevée, entre 80 et 120 mM/l d'acide formique et entre 70 et 95 mM/l d'ammoniaque.

10 Il est essentiel de faire passer sur les colonnes d'abord la phase mobile de faible concentration puis celle de concentration plus élevée afin de ne pas éluier simultanément les cations et les anions.

15 Il est à noter que, conformément à une autre caractéristique de l'invention, on peut envisager d'insérer une ou plusieurs phases stationnaires dans la boucle d'injection de l'appareil de chromatographie de façon à effectuer une préconcentration pouvant être sélective ou non (cations, anions ...).

20 De tels systèmes de préconcentration, qui peuvent être utilisés en ligne ou hors ligne, permettent d'effectuer l'analyse de faibles concentrations.

Les caractéristiques du procédé qui fait l'objet de l'invention seront décrites plus en détail en se référant aux exemples ci-dessous :

25 **Exemple 1 : Analyse des cations sur un échangeur de cations**

30 On a analysé un mélange de monocations (Na, K) et de dications (Mg, Ca) sur une colonne PARTISIL® SCX 10  $\mu$ m (4,6 X 100 mm). Après injection de ce mélange, on a fait passer sur cette colonne une phase mobile constituée par une solution renfermant 100 mM/l d'acide formique et 87,6 mM/l d'ammoniaque, ce avec un débit de 1 ml/min..

On a analysé l'éluant à la sortie de la colonne avec un DEDL.

35 Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 1 sur laquelle le premier pic correspondant à un temps de rétention de 1,308 min. représente les anions qui sont élués instantanément, tandis que les pics suivants correspondant respectivement à des temps de rétention de 2,31, 2,708,

4,941 et 6,061 min. représentent les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ .

Cet exemple montre que l'analyse d'un tel mélange est possible par le procédé conforme à l'invention.

5 **Exemple 2 : Analyse d'anions sur un échangeur d'anions**

On a analysé un mélange de chlorure, nitrate et sulfate sur une colonne SHIMADZU IC A<sub>1</sub>® (4,6 X 100 mm).

Après injection de ce mélange, on a fait passer sur cette colonne une phase mobile constituée par une solution renfermant 10 mM/l de  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , ce avec un débit de 1 ml/min..

On a ensuite analysé l'éluant à la sortie de la colonne avec le DEDL.

Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 2 sur laquelle le premier pic correspondant à un temps de rétention de 1,22 min. représente les cations qui sortent en volume mort, tandis que les pics suivants, correspondant respectivement à des temps de rétention de 3,23, 4,20 et 6,12 min., représentent les chlorures, les nitrates et les sulfates.

Cet exemple montre que le procédé conforme à l'invention peut également être mis en oeuvre pour effectuer l'analyse d'un tel mélange.

25 **Exemple 3 : Analyse d'anions sur une résine en carbone graphitisé poreux**

On a analysé une eau minérale (de l'eau de Perrier®) sur une colonne HYPERCARB® 5  $\mu\text{m}$  (4,6 X 100 mm).

Après injection de l'eau à analyser, on a fait passer sur cette colonne une phase mobile constituée par une solution renfermant 30 mM/l d'acide formique et 20 mM/l d'ammoniaque, ce avec un débit de 0,5 ml/min..

On a analysé l'éluant à la sortie de la colonne sur DEDL.

Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 3 sur laquelle le premier pic correspondant à un temps de rétention de 2,482 min. représente les cations qui sortent quasi instantanément tandis que les pics suivants correspondant respectivement à des temps de rétention de 3,372, 3,978

et 5,777 min. représentent les chlorures, les sulfates et les nitrates.

Cet exemple montre que le procédé conforme à l'invention permet aussi d'effectuer une telle analyse.

5 **Exemple 4 : Préconcentration d'anions sur une résine en carbone graphitisé poreux**

Cet exemple a été mis en oeuvre avec des conditions d'analyse identiques à celles de l'exemple 3.

10 On a fait passer, sur 200 mg d'une résine HYPERCARB® 10 ml d'une solution renfermant 5 ppm de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et on a débloquent le concentrat d'anions sulfates retenu sur cette résine avec 1 ml de solution éluante renfermant de l'acide formique et de l'ammoniaque ; on a ensuite analysé cet éluant à l'aide du DEDL en sortie de colonne.

15 Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 4A dans laquelle le pic correspondant à un temps de rétention de 3,837 représente les ions  $\text{SO}_4^{--}$  dont la concentration est d'environ 37 ppm.

20 Dans un but comparatif, on a analysé des solutions étalons de sulfate de sodium ayant des concentrations de 30 et 40 ppm, ce toujours dans les mêmes conditions que celles choisies dans l'exemple 3.

25 Les chromatogrammes obtenus sont représentés sur les figures 4B et 4C dans lesquelles le premier pic correspondant à un temps de rétention de 2,233 ou 2,25 min. représente le sodium tandis que le second pic correspondant à des temps de rétention de 3,94 ou 3,958 min. représente l'ion sulfate.

30 Il est à noter qu'une préconcentration de 100 % revient à doser 50 ppm de  $\text{SO}_4^{--}$  alors que l'on n'en a obtenu que 37 ppm, ce qui signifie que l'on a eu 74 % de préconcentration.



**Exemple 5 : Analyse des anions en présence ou en l'absence des cations associés**

On a analysé une solution étalon renfermant 25 ppm de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans des conditions identiques à celles choisies dans l'exemple 3.

Le chromatogramme ainsi obtenu est représenté sur la figure 5A sur laquelle le premier pic correspondant à un temps de rétention de 2,23 min. représente le sodium tandis que le second pic correspondant à un temps de rétention de 4,368 min. représente l'ion sulfate.

On a recommencé cette analyse en ayant percolé préalablement l'échantillon à analyser sur une cartouche échangeuse de cations.

Le chromatogramme qui a été obtenu est représenté sur la figure 5B, dans lequel l'unique pic qui correspond à un temps de rétention de 4,205 min. représente l'ion sulfate.

On met ainsi en évidence que le couplage de la résine HYPERCARB® avec un échangeur de cations permet de faire disparaître le pic correspondant au sodium.

Dans le cas d'une analyse des seuls anions, mêmes les anions très peu retenus pourront être dosés sans être gênés par l'élution, voire la coélution des cations.

**Exemple 6 : Analyse simultanée d'anions et de cations par couplage de deux phases stationnaires différentes en utilisant un éluant de composition donnée à deux concentrations différentes**

On a analysé plusieurs échantillons sur deux phases stationnaires constituées par l'association d'une résine PARTISIL SCX® similaire à celle mise en oeuvre dans l'exemple 1 et d'une résine HYPERCARB® similaire à celle mise en oeuvre dans l'exemple 3.

Après injection de l'échantillon à analyser, on a fait passer sur les colonnes, pendant 4 min. (c'est-à-dire entre les temps 0 et 4 min.) une première phase mobile constituée par une solution renfermant 30 mM/l d'acide formique et 20 mM/l d'ammoniaque, ce avec un débit de 0,4 ml/min. puis, pendant les 16 min. suivantes (c'est-à-dire entre les temps 4 et 20 min.) une seconde phase mobile constituée par

une solution renfermant 100 mM/l d'acide formique et 87 mM/l d'ammoniaque.

On a analysé l'éluant à la sortie de la colonne sur DEDL.

5 Les chromatogrammes obtenus sont représentés sur les figures 6A, 6B et 6C.

La figure 6A correspond à l'analyse d'un mélange de NaCl et de  $MgCl_2$ . Le premier pic correspondant à un temps de rétention de 5,267 min. représente l'ion  $Cl^-$  tandis que 10 les deux pics suivants, qui correspondent à des temps de rétention de 7,76 et 11,62 min., représentent respectivement les ions  $Na^+$  et  $Mg^{++}$ .

La figure 6B correspond à l'analyse d'une eau minérale (eau de Perrier®). Les pics successifs, qui correspon- 15 dent à des temps de rétention de 4,717, 4,988, 5,95, 7,358, 11,858 et 12,758 min., représentent respectivement les ions  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{++}$  et  $Ca^{++}$ .

Il est à noter que le petit pic intermédiaire entre les pics correspondant à des temps de rétention de 7,358 20 et 11,858 min. correspond à l'ion  $K^+$  à faible concentration.

La figure 6C correspond à l'analyse d'une eau de distribution de la ville d'Orléans. Les pics successifs, qui correspondent à des temps de rétention de 5,748, 6,008, 7,097, 7,715, 8,616, 12,243 et 13,103 min. correspondent res- 25 pectivement aux ions  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{++}$ , et  $Ca^{++}$ .

Cet exemple a donc permis de mettre en évidence que le procédé conforme à l'invention permet de réaliser l'analyse directe et simultanée des cations et des anions renfermés dans un échantillon.

R E V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé de séparation et d'analyse directe et simultanée de cations et d'anions faiblement volatils contenus dans un échantillon,

5 caractérisé en ce qu'

- on injecte l'échantillon dans un appareil de chromatographie en phase liquide coopérant avec au moins une phase stationnaire susceptible de retenir les cations et les anions contenus dans l'échantillon par compétition  
10 d'interactions avec la ou les phases stationnaires,

- on élue les cations et les anions en faisant passer sur la ou les phases stationnaires au moins une phase mobile évaporable, et

- on analyse directement les cations et les anions présents  
15 dans cette ou ces phase(s) mobile(s) à l'aide d'un détecteur évaporatif à diffusion de lumière.

2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que

20 l'on fait passer l'échantillon sur deux colonnes couplées l'une à l'autre, en particulier montées en série, l'une de ces colonnes retenant les cations tandis que l'autre retient les anions, ou sur une colonne remplie de deux phases stationnaires différentes éventuellement mélangées dont l'une  
25 retient les anions tandis que l'autre retient les cations.

3°) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ,

la colonne qui retient les cations et la colonne qui retient  
30 les anions sont commutables automatiquement.

4°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que

la phase stationnaire qui retient les cations est un échangeur de cations.  
35

5°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que

la phase stationnaire qui retient les anions est un échangeur d'anions.

6°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,  
5 caractérisé en ce que  
la phase stationnaire qui retient les anions est du carbone graphitisé poreux.

7°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,  
10 caractérisé en ce que  
l'on fait passer, sur les deux phases stationnaires, une phase mobile éluant les cations ou les anions puis une phase mobile éluant les anions ou les cations.

8°) Procédé selon la revendication 7,  
15 caractérisé en ce que  
la phase mobile éluant les cations et la phase mobile éluant les anions sont constituées par des solutions de même composition mais ayant des concentrations différentes.

20 9°) Procédé selon la revendication 8,  
caractérisé en ce que  
les phases mobiles sont des solutions aqueuses d'acide formique et d'ammoniaque.

25 10°) Procédé selon la revendication 9,  
caractérisé en ce que  
après injection des cations et des anions à analyser dans l'appareil de chromatographie, on fait passer, sur les deux  
30 phases stationnaires, une solution aqueuse d'acide formique et d'ammoniaque de faible concentration, de sorte que les cations restent bloqués tandis que les anions sont élués, puis une solution aqueuse d'acide formique et d'ammoniaque de concentration plus élevée de façon à éluer les cations.

35 11°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,  
caractérisé en ce que

l'on insère au moins une phase stationnaire dans la boucle d'injection de l'appareil de chromatographie de façon à effectuer une préconcentration pouvant être ou non sélective.

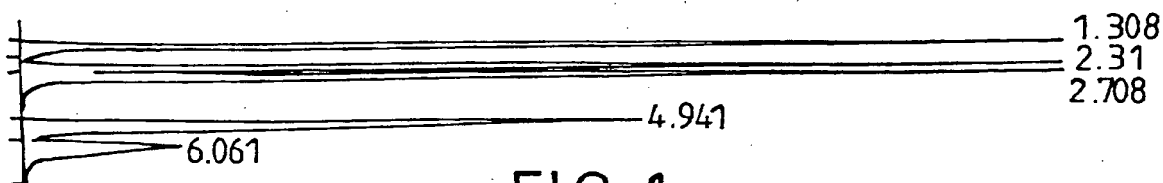


FIG. 1

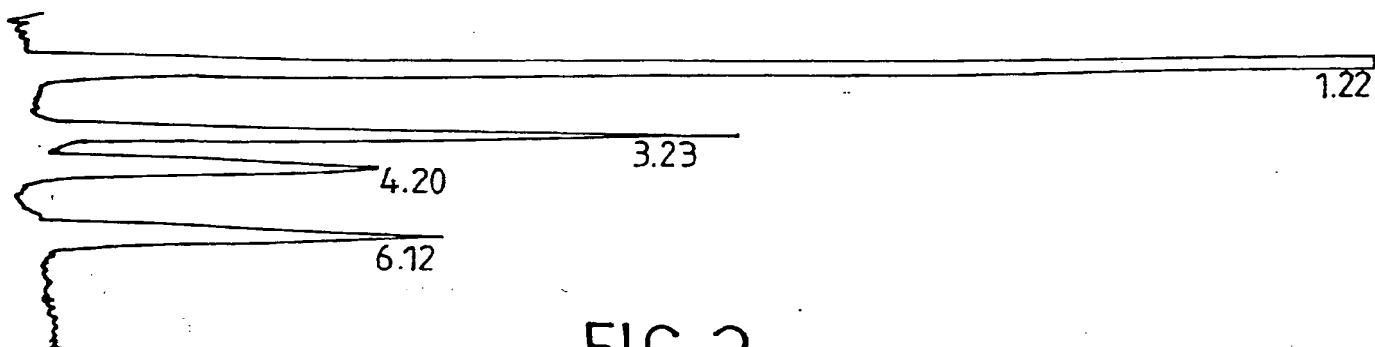


FIG. 2

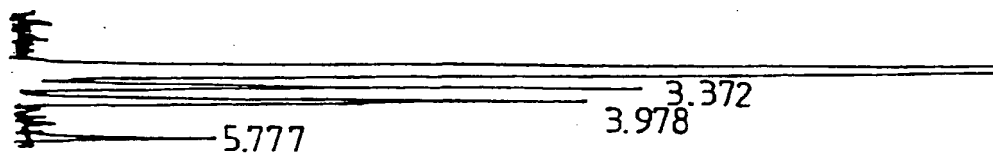
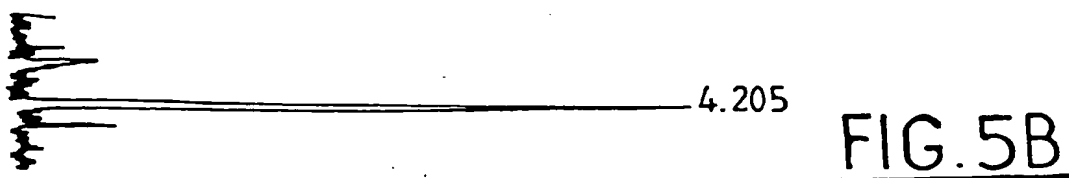
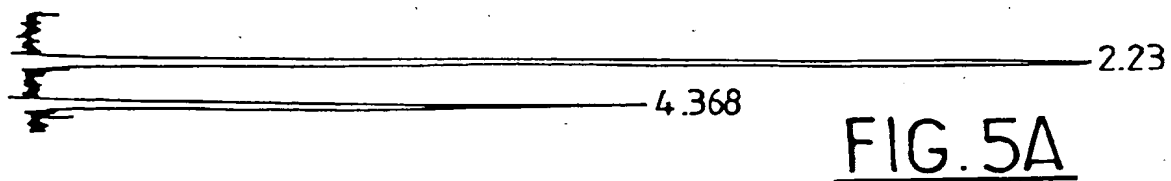
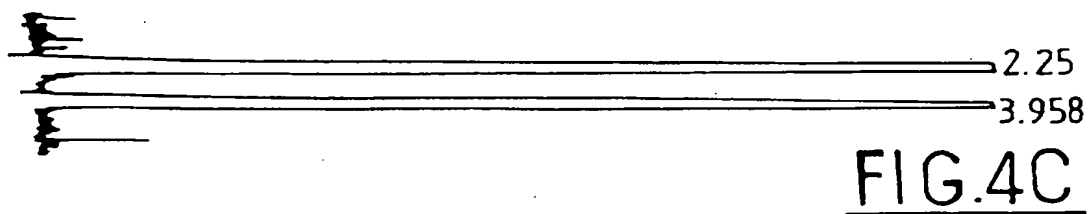
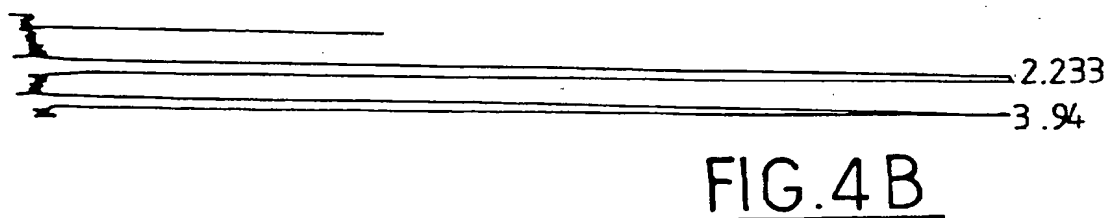
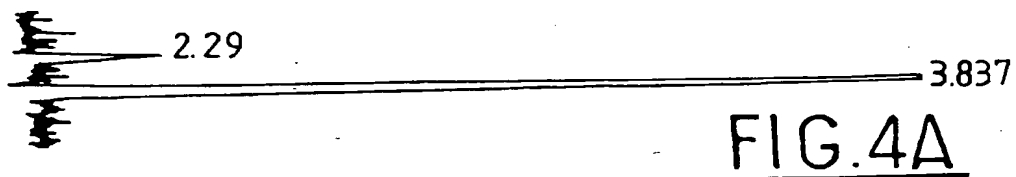
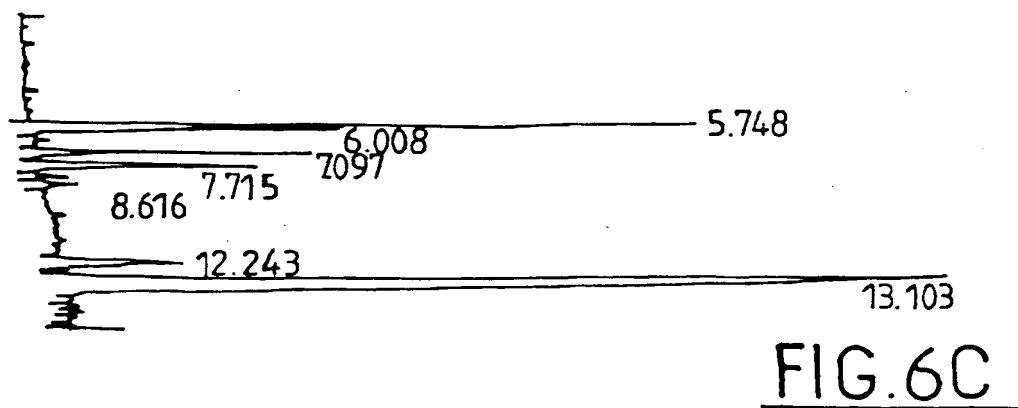
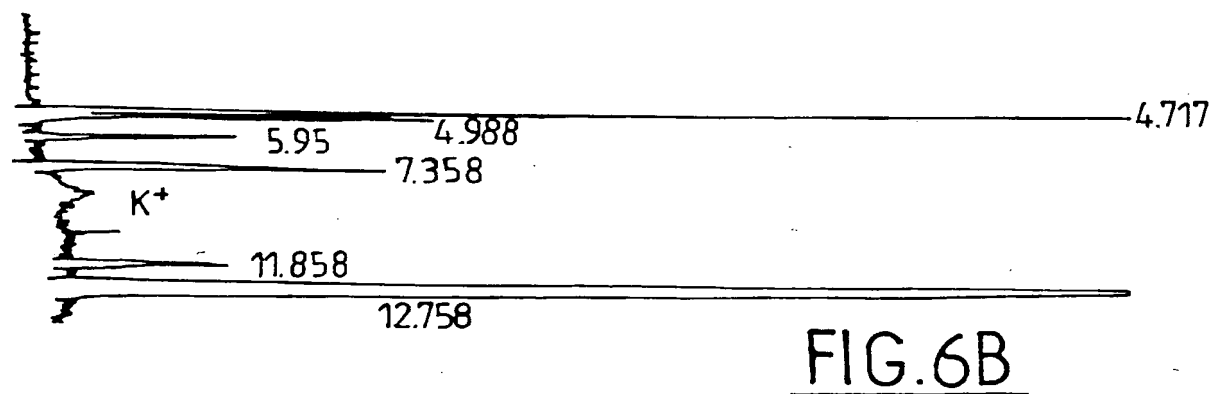
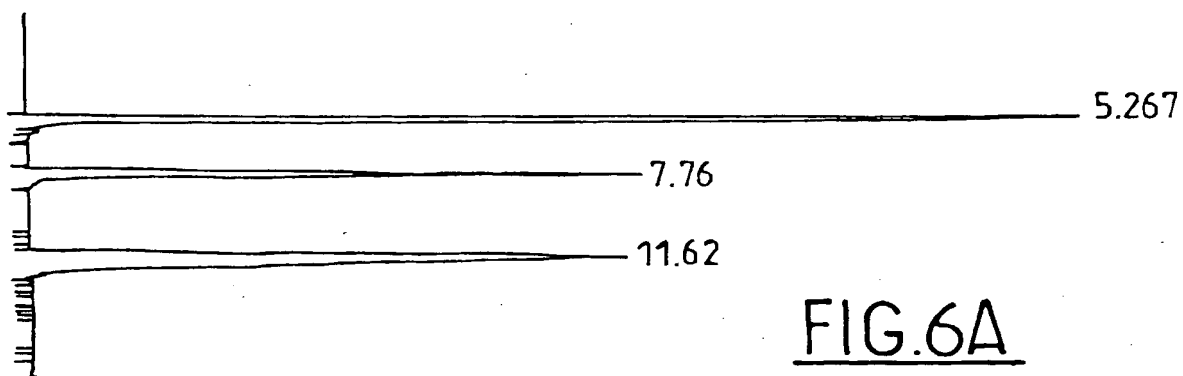


FIG. 3







**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

